

Claims Only

854-53163

1. Title

Water- and Oil- Absorbing Gel Particulate Granules and Process for Manufacture Thereof.

2. Claims

(1) A water-and oil- absorbing gel particulate granule with an average granular size of 10  $\mu$ m-10mm constituted of a silicone type polymer represented by an average repeating unit of  $R_kSiO_l$  (R is an organic group and k is 0.05-1.7; l is 0.75-1.975).

(2) A process for the manufacture of a water- and oil- absorbing gel particulate granule with an average granular size of 10  $\mu$ m-10mm, comprising  
a step of treating an aqueous alkali solution of a silicon based polymer represented by an average repeating unit of  $R_kSiO_l$  with an acid, ammonium hydroxide, or a salt thereof, thereby generating a sol;

a step of generating a hydrogel by pouring said sol into a non-polar solvent; and

a step of drying said hydrogel.

(3) A process for the manufacture of a water- and oil- absorbing gel particulate granule with an average granular size of 10  $\mu$ m-10mm, comprising  
a step of adding with stirring an aqueous alkali solution of a silicone based polymer represented by an average repeating unit of  $R_kSiO_l$  into a nonpolar solvent;

a step of treating with an acid, ammonium hydroxide, or its salt and continuing to stir, thereby generating a hydrosol; and

a step of drying said hydrogel.

(4) A process for the manufacture of a water- and oil- absorbing gel particulate granule with an average granular size of 10  $\mu$ m-10mm, comprising  
a step of adding with stirring an aqueous alkali solution of a silicon based polymer represented by an average repeating unit of  $R_kSiO_l$  into a nonpolar solvent containing an acid, ammonium hydroxide, or a salt thereof thereby generating a hydrosol; and

a step of drying said hydrogel.

Trans: Language Services  
Chemical Japanese Services  
September 25, 2002

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑪公開特許公報(A)

昭54—53163

⑫Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 83/04  
C 08 J 3/12

識別記号 ⑬日本分類  
25(1) D 81

庁内整理番号 ⑭公開 昭和54年(1979)4月26日  
6779—4 J  
6681—4 F

発明の数 4  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮吸水および吸油性ゲル粉粒体並びにその製造  
法

大津市園山一丁目1番1号 東  
レ株式会社滋賀事業場内

⑯出 願 人 東レ株式会社  
東京都中央区日本橋室町2丁目  
2番地

⑰特 願 昭52—119216  
⑱出 願 昭52(1977)10月4日  
⑲発 明 者 大島桂典

明 細 書

1. 発明の名称 吸水および吸油性ゲル粉粒体  
並びにその製造法。

2. 特許請求の範囲

(1) 平均的くり返し単位が $R_xSiO_2$  ( $R$ は有機基,  
 $x$ は0.05~1.7,  $y$ は0.75~1.975である)  
で示されるケイ素系重合体から成り、平均粒径が  
10  $\mu m$  ~ 10  $mm$  である吸水および吸油性ゲル粉  
粒体。

(2) 平均的くり返し単位が $R_xSiO_2$  ( $R$ は有機基,  
 $x$ は0.05~1.7,  $y$ は0.75~1.975である)で示  
されるケイ素系重合体のアルカリ水溶液に酸、水  
酸化アンモニウム、もしくはその塩を作用せしめ  
てゾルを得る工程、該ゾルを非極性溶媒中に注い  
でヒドロゲルを得る工程、および該ヒドロゲルを  
乾燥する工程からなる平均粒径が10  $\mu m$  ~ 10  $mm$   
である吸水および吸油性ゲル粉粒体の製造法。

(3) 平均的くり返し単位が $R_xSiO_2$  ( $R$ は有機基,  
 $x$ は0.05~1.7,  $y$ は0.75~1.975である)で示  
されるケイ素系重合体のアルカリ水溶液を非極性

溶媒中に添加して攪拌する工程、ついで酸、水酸  
化アンモニウム、もしくはその塩を作用せしめ、  
攪拌を継続してヒドロゲルを得る工程、および該  
ヒドロゲルを乾燥する工程からなる平均粒径が  
10  $\mu m$  ~ 10  $mm$  である吸水および吸油性ゲル粉  
粒体の製造法。

(4) 酸、水酸化アンモニウム、もしくはその塩  
を含む非極性溶媒中に平均的くり返し単位が  
 $R_xSiO_2$  ( $R$ は有機基,  $x$ は0.05~1.7,  $y$ は0.75  
~ 1.975である)で示されるケイ素系重合体のア  
ルカリ水溶液を添加して攪拌し、ヒドロゲルを得  
る工程、および該ヒドロゲルを乾燥する工程から  
なる平均粒径が10  $\mu m$  ~ 10  $mm$  である吸水および  
吸油性ゲル粉粒体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は<sup>吸</sup>水性および吸油性にすぐれたゲル粉  
粒体に関するものである。

近年、科学の発展とともに、有機溶剤が人間  
生活の多くの分野で直接的な関係をもつようにな  
ってきている。ところが、有機溶剤は生体に対し

て、悪影響はおよぼしても良い結果をもたらすことは実質的になく、臭気や火災に対する危険性にはじまつて、はては発癌の危険性や子孫に対する悪影響までとりざたされている状態にある。しかも有機溶剤たるや、完全に水溶性のものから水に全く不溶のものにまでいたつており、それらが日常生活のいたるところで用いられ、簡単に有機溶剤を生活の周囲から除去することは不可能な状態になつてきている。

従来から吸湿、吸水性の代表的な材料にシリカゲルがあり、安価で耐久性があるなどの特長を有しているため広く一般に用いられてきた。しかしながら、通常のシリカゲルの有機溶剤に対する吸着性能は低く、これを向上せしめようとするとき吸湿、吸水性能が低下してしまふ。このような事情から、有機溶剤に対してもまた水や湿気に対しても高い吸着性能を示すような吸着剤を得ることはきわめて困難であつた。

一方、上記のように多量の有機溶媒が使用されている今日では、吸水性のみならず吸油性も兼ね

備えた吸着剤がしばしば要求される。その一例として食品包装の際に使用される乾燥剤がある。すなわち、食品包装材としては通常ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのフィルムが用いられているが、これらには有機溶媒であるところの可塑剤、各種安定剤、バリアー性向上剤などが使用されている。さらに接着剤が用いられたり印刷が施こされたりしている場合があり、これらには必ず有機溶媒が使用されているので、溶媒の一部が残存するのは避けられない実状にある。その結果、有機溶媒による食品の汚染が問題となる。一方、大気中の湿度は食品を腐敗させるから、有機溶剤と水分の両方を吸着することのできるような吸着剤が必要となる。

上述のような必要性に鑑み、本発明者らは吸水性と吸油性とを兼ね備えた吸着剤を得るべく鋭意研究した結果本発明に到達した。

すなわち本発明は、平均的くり返し単位が  $R_xSiO_2$  ( $R$ は有機基、 $x$ は0.05~1.7、 $2$ は0.75~1.975である)で示されるケイ素系重合体から成

り、平均粒径が  $10\mu\text{m}$ ~ $10\text{mm}$ である吸水および吸油性ゲル粉粒体並びにその製造法である。

本発明に云う平均的くり返し単位  $R_xSiO_2$  において、 $x$ および $2$ は  $0.05 \leq x \leq 1.7$ 、 $0.75 \leq 2 \leq 1.975$ の範囲のものが用いられるが、 $0.05 \leq x \leq 1$ 、 $1.5 \leq 2 \leq 1.975$ の範囲のものが特に好ましい。かかる平均的くり返し単位を有する重合体の一例としては、シリコン製造時に副生するモノオルガノトリハロゲン化シラン ( $RSiX_3$ ) を加水分解して生成する ( $RSiO_{1/2}$ ) で示されるものをあげることができる。ここに  $R$ は  $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $C_3H_7$ 、 $C_4H_9$ 、 $C_6H_{13}$  などであり、通常  $CH_3$  のものが用いられる。また  $X$ はハロゲンであるが通常塩素である。

平均的くり返し単位が上記範囲のものであれば、共重合体であつてもよいし、2種以上の重合体の混合物であつてもよい。前記の  $x$ と $2$ とを前記の範囲内で調節することにより、目的に応じて吸水性と吸油性とのバランスを調節したり、特定の溶剤を選択的に吸着できるようにすることが可能となる。

本発明の粉粒体の粒径は、使用目的にもよるが一般に  $10\mu\text{m}$ ~ $10\text{mm}$ の範囲がよく、食品包装用の吸着剤としては特に  $0.3\text{mm}$ ~ $3\text{mm}$ の範囲のものがよい。形状としては球状のものが特に好ましい。

本発明のゲル粉粒体を製造する代表的な方法としては次の3つがある。

① 前記のケイ素系重合体のアルカリ水溶液に酸、水酸化アンモニウムもしくはその塩を作用せしめてゾルを得る工程、該ゾルを非極性溶媒中に注いでヒドロゲルを得る工程、および該ヒドロゲルを乾燥する工程からなる方法。

② 前記のケイ素系重合体のアルカリ水溶液を非極性溶媒中に添加して攪拌する工程、ついで酸、水酸化アンモニウムもしくはその塩を作用せしめ攪拌を継続してヒドロゲルを得る工程、および該ヒドロゲルを乾燥する工程からなる方法。

③ 酸、水酸化アンモニウムもしくはその塩を含む非極性溶媒中に前記のケイ素系重合体のアルカリ水溶液を添加しヒドロゲルを得る工程、および該ヒドロゲルを乾燥する工程からなる方法。

いずれの方法においても、ケイ素系重合体として異種の組成のものの混合物を用いる場合には、アルカリ水溶液への溶解は同時に行なつてもよいし、別々に溶解したものを混合してもよい。アルカリ水溶液としては通常水酸化ナトリウム水溶液が用いられる。

前記の製造方法はいずれも、ヒドロゲルを得る工程に先行してヒドロゲル形成能を有するゾルを得る工程を経由する。得られたゾルは非極性溶媒中で攪拌されることによつて、液滴もしくはさらにミクロなかたまりに球状に分割され、この状態でヒドロゲルに固化する。引き続き熟成、洗浄、乾燥（さらに必要に応じては塩基交換、~~吸油~~などの操作）などが行なわれ、本発明の粉粒体が得られる。

本発明に云う非極性溶媒とは実質的に水と混合しない溶媒である。本発明においては、非極性溶媒に適宜極性溶媒（水と混合する溶媒）を加えた溶媒系も有効である。非極性溶媒としては鉱油などが、極性溶媒としてはアルコール類などが用い

られる。粒子径の大きなものを目的とする場合には非極性溶媒単独がよく、粒子径の小さいものを得ようとする場合には非極性溶媒と極性溶媒との混合系が有効である。

前記①の製造方法においては、例えば異種のケイ素系重合体を含むような組成の異なるアルカリ水溶液を2種類以上つくつて、各別に酸、水酸化アンモニウムもしくはその塩を作用せしめ2種類以上のゾルを得た後、これを混合し混合ゾルを非極性溶媒中でヒドロゲル化させることもできる。

前記①、②、③の製造法の中では、特に③および③の方法が好ましい。①の方法によつた場合には、ミクロな分割が起こらないうちにゲル化することがあるからである。

なお、本発明の粉粒体には本発明の効果を損なわない範囲で（通常全量に対して20重量%以下、好ましくは10重量%以下）、種々の添加剤が混合もしくは化合されていてもよく、それらは本発明の製造方法の任意の工程で加えることができる。

本発明によつて、任意の粒子径を有する光沢あ

る球状粉粒体が得られる。この粉粒体は機械的強度も強く、外観も美しく、さらに有害物質を含んでいないため、特に食品用の吸油、吸湿剤として好適である。また、シリカゲルが用いられている多くの分野、特に吸湿性のほか吸油性も要求されるような分野で広い用途を有する。

#### 実施例 1.

$\text{CH}_3\text{SiCl}_2$  を水中に添加して平均的くり返し単位が  $\text{CH}_2\text{SiO}_{1/2}$  であるゲル状物を得、ついでこのものを水酸化ナトリウム水溶液に溶解し水溶液(A)を得た。この水溶液(A)と市販の3号水ガラスとを  $\text{CH}_2\text{SiO}_{1/2} : \text{SiO}_2 = 9 : 1$  (モル比率) になるような比率で混合した。次にこの混合物をトルエン中に添加し、攪拌を行なつて液滴にした。ついでここへ10%硫酸液を添加し攪拌を続け系のpHを6にした。このまま攪拌を続けたところ、ヒドロゲルに固化した。そのまま室温で約5時間攪拌を続け、熟成した。このものを希硫酸でいわゆる塩基交換を行ない、ひきつづき十分に洗浄した。このものを230℃で乾燥したところ、光沢のある球状のビ

ーズが得られた。このものを23℃60%RH室内に1時間放置したところ、水分の吸着量は25%であつた。また同条件でトルエンを50ppm含む雰囲気にしたところ、その吸着量は38%であつた。

#### 実施例 2.

実施例1で得た水溶液(A)と市販の3号水ガラスとを  $\text{CH}_2\text{SiO}_{1/2} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$  (モル比率) になるような比率で混合した。このものを攪拌しながらpHが6になるまで硫酸を加えてゾル化するとともに直ちにトルエン中に添加し液滴にした状態でヒドロゲル化した。以後このものを実施例1と同じ操作で乾燥までの処理を行なつた。このものを実施例1と同じ条件で吸着性を調べたところ、水分の吸着量が27%でトルエンの吸着量が22%であつた。同じ条件で酢酸エチルを50ppm含む雰囲気下に放置したところ、その吸着量は32%と高く、逆に実施例1で得たものの酢酸エチル吸着量は24%と本実施例のものより低かつた。このことからケイ素系重合体の組成をコントロールすれば、吸着すべき溶剤を選択的に吸着することができ、しか

1  
もあわせて数値性を保つというすぐれた効果  
のあることがわかる。

特開 昭54-53163 (4)

特許出願人 東 レ 株 式 会 社